

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313681

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C04B 41/86

(21)Application number : 11-181775

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : KIKUCHI NAOYA
HIROSE JUN

(30)Priority

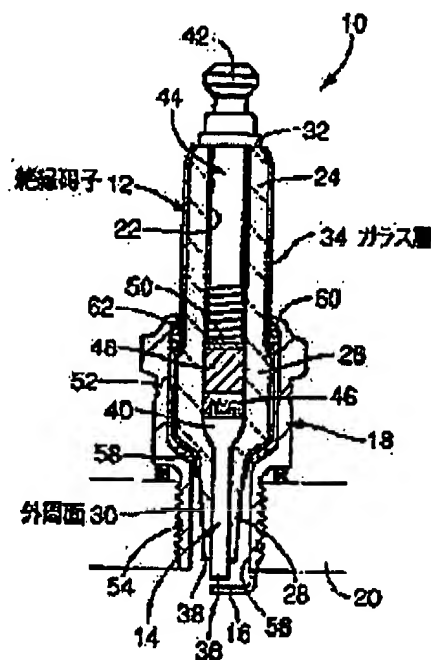
Priority number : 11050307 Priority date : 26.02.1999 Priority country : JP

(54) NONLEAD GLAZE COMPOSITION FOR ALUMINA AND GLAZED ALUMINA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glaze composition for an alumina sintered body having the same or more characteristics of a glass layer formed by baking the glaze composition at a temperature lower than the conventional one, and further to provide a glazed alumina having the glass layer formed by the baking at a lower temperature and having the same or more characteristics compared to the conventional one, on the surface.

SOLUTION: This nonlead glaze composition for an alumina sintered body usable for formation of a glass layer 34 of an insulator 12 consists essentially of B₂O₃, CaO and Al₂O₃ in the proportion of 70 mol%, 20 mol% and 10 mol% respectively based on 100 mol% total thereof. The essential components are included in the proportion of about 90 wt.% based on the total of the glaze composition. As a result, the softening point is the sufficiently low one of about 640° C, and the baking temperature is lowered to about 850° C. The thermal expansion coefficient is about $6.0(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ and nearly same as the one of the alumina sintered body constituting the insulator 12, and thereby the insulator is excellent in heat resistance. Further, the glaze composition has high insulation properties of $\geq 8.9(\text{M}\Omega\cdot\text{cm})$ volume resistance at 500° C under 1,000 V application.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Searching PAJ

2/2 ページ

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(43)公開日 平成12年11月14日(2000.11.14)

データ(参考)

A

S

.U

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-181775

(22) 出願日 平成11年6月28日(1999.6.28)

(01) 瓦地柏主頭頂 轉底平 11 5000

民國十一年七月二十六日(1922.7.26)

(22) 蘇端方附圖 日十 (二二)

(71)出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

愛知県名古屋市中区則武新町3丁目1番36号

6254

利地 但成

2019年11月11日

肉

177.1504 4.

周鳳 周

愛知県名古屋市中区則武新町二丁目一番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

内

(74) 代理人 100085361

弁理士 池田 治幸 (外2名)

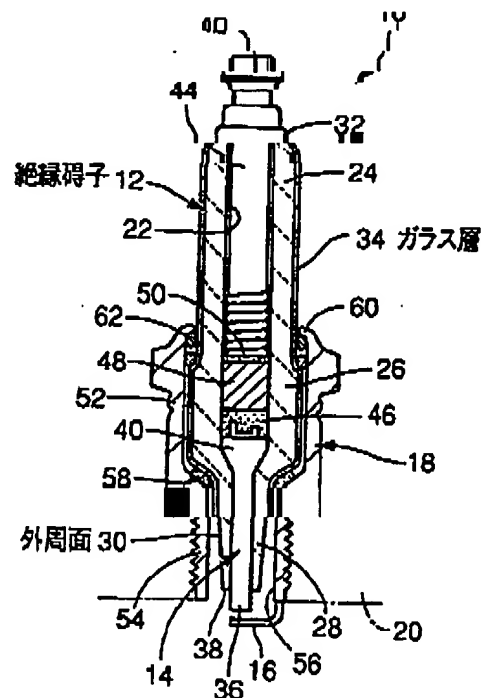
0 000000 000000 000000 000000

(C)【西卿】

[illegible]

【解決手段】絶縁碼子12のガラス層34の生成に用いられるアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分としてそれらの合計を100(mol%)としたときその割合が70(mol%)、20(mol%)、および10(mol%)に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で90(wt%)程度含まれて構成される。そのため、軟化点が640(℃)程度と十分に低くなって焼成温度が850(℃)程度に低下し、熱膨張係数が

ナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(℃)の温度下における1000(V)印加時の体積抵抗で8.9(MΩ・cm)以上の高い絶縁性を有する。



5

【0012】

【課題を解決するための第3の手段】また、前記の目的を達成するための第3発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレース組成物であって、(a) 主成分100(mol%)が B_2O_3 を50乃至90(mol%)、 CaO を10乃至40(mol%)、 Al_2O_3 を0乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

【0013】

【第3発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレース組成物は、上記組成で構成され且つ主成分が B_2O_3 を50乃至90(mol%)、 CaO を10乃至40(mol%)、 Al_2O_3 を0乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、かつ、ガラス層の形成が容易である。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、かつ、ガラス層の形成が容易である。

【0014】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレース組成物は、上記組成で構成され且つ主成分が B_2O_3 を50乃至90(mol%)、 CaO を10乃至40(mol%)、 Al_2O_3 を0乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、かつ、ガラス層の形成が容易である。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、かつ、ガラス層の形成が容易である。

(6)

0000000 010001

6

変色する。このような変色が機能面の特性低下を伴うことは少ないが、外観が悪くなって商品価値が低下するため好ましくなく、美観の面で耐久性が低下するのである。すなわち、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、かつ、ガラス層の形成が容易である。

10 【0015】

【課題を解決するための第4の手段】また、前記の目的を達成するための第4発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレース組成物であって、(a) 主成分100(mol%)が B_2O_3 を50乃至90(mol%)、 CaO を10乃至40(mol%)、 Al_2O_3 を0乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

【0016】

【第4発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレース組成物は、上記組成で構成され且つ主成分が B_2O_3 を50乃至90(mol%)、 CaO を10乃至40(mol%)、 Al_2O_3 を0乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。このようにすれば、ガラス層の形成が容易であり、しかも、酸化点が十分に低く、熱衝撃係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を得ることができる。また、要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができ、かつ、ガラス層の形成が容易である。

30 【0017】【第1乃至第4発明の共通の効果】上記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレース組成物は、主成分のうちの第1成分である B_2O_3 が50乃至75(mol%)、第2成分の CaO が10乃至30(mol%)、第3成分である Al_2O_3 が0乃至20(mol%)の範囲で含まれるものである。このようにすれば、一層高い絶縁性を有し、かつ低コストで焼成可能なグレース組成物を得ることができる。一層好適には、 B_2O_3 は65(mol%)以上、 Al_2O_3 は10(mol%)以下が望ましい。

【0018】

【第1乃至第4発明の共通の効果】上記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレース組成物は、主成分のうちの第1成分である B_2O_3 が50乃至75(mol%)、第2成分の CaO が10乃至30(mol%)、第3成分である Al_2O_3 が0乃至20(mol%)の範囲で含まれるものである。このようにすれば、一層高い絶縁性を有し、かつ低コストで焼成可能なグレース組成物を得ることができる。一層好適には、 B_2O_3 は65(mol%)以上、 Al_2O_3 は10(mol%)以下が望ましい。

40 【0018】また、好適には、前記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレース組成物は、前記組成物の合計量が95(wt%)以上である。このようにすれば、純物質が一層少なくなるため、一層絶縁性を高めつつ焼成温度を低くできる。一層好適には、上記合計量は98(wt%)

50

7

以上である。このようにすれば、グレーズ組成物は実質的に主成分だけで構成されて、 SiO_2 やアルカリ金属酸化物等の他の化合物は殆ど含まれないことから、一層高い絶縁性を備えて900(°C)未満の比較的低温で焼成可能なグレーズ組成物を得ることができる。

【0019】また、好適には、前記のアルミナ用無鉛グレーズ組成物は、アルカリ金属を実質的に含まないものである。このようにすれば、ガラス層に高温下で高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、アルミナ焼結体上に形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0020】因みに、従来ガラス層の構成材料として用いられていたグレーズ組成物には、一般にLi(リチウム)、K(カリウム)、Na(ナトリウム)等のアルカリ金属や SiO_2 等が含まれている。しかしながら、本発明者等の実験結果によれば、ガラス層の構成成分にアルカリ金属が含まれていると、常温では高い絶縁性を有するものの、高温下で電圧を印加した場合の絶縁性が一定の印加電圧以上で急激に低下する傾向があり、例えば500(°C)程度の環境下では300(V)程度から絶縁性の低下が見られる。そのため、ガラス層に流れる微弱電流の変化に起因して電気回路に流れる電流がその絶縁性の変化の程度に応じて変化することから、高信頼性を要求される回路では安定性が不十分となるのである。このことは、特に自動車のエンジン・ルーム内に配置されるエンジン制御用基板等において、安全性に対する影響が大きいことから問題になる。また、ガラス層の構成成分に SiO_2 が含まれていると、軟化点が上昇することからガラス層の形成時に十分なガラスの流動性が得られないため、ピンホールが発生する等の不具合が生じ易い。

【0021】

【課題を解決するための第5の手段】また、前記の目的を達成するための第5発明のグレーズド・アルミナの要旨とするところは、前記第1発明乃至第4発明の何れかの態様のアルミナ用無鉛グレーズ組成物から生成されたガラス層を表面に備えたことにある。

【0022】

【第5発明の効果】このようにすれば、グレーズド・アルミナは、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分とし、或いはこれらに La_2O_3 および Y_2O_3 の少なくとも一方から成る第4成分と、 CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分の何れか或いは両方を更に加えたものを主成分としてそれぞれが前記割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が前記のように高くされたガラス層を表面に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを得ることがで

(5)

特開2000-313681

8

き、また、第4成分および第5成分の少なくとも一方が含まれる場合には、耐水性或いは変色防止効果が更に高められたグレーズド・アルミナを得ることができる。

【0023】しかも、ガラス層にアルカリ金属が実質的に含まれない態様においては、高温下で高電圧が印加される場合にもその絶縁性の変化が殆どなく、高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、グレーズド・アルミナ上に実際に或いは事実上形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施例のアルミナ焼結体用グレーズ組成物(以下、単にグレーズ組成物という)が適用されたグレーズド・アルミナを備えた点火栓10の構成を示す断面図である。図において、点火栓10は、絶縁碼子12の内周側に配置された内部電極14と、その内部電極14に対向する位置に配置された外部電極16を備えて絶縁碼子12の外周側に配置された取付金具18とが、その絶縁碼子12によって絶縁させられた状態で一体的に組み立てられたものであり、エンジンのシリンダ・ヘッド20に外部からねじ込み固定されて用いられる。

【0025】上記の絶縁碼子12は、軸心方向に貫通する貫通穴22を径方向の中央部に備えて略円筒状を成すものであり、例えばアルミナ純度が90~95(wt%)程度で熱膨張係数が 7×10^{-6} (/°C)程度のアルミナ焼結体で構成されている。また、この絶縁碼子12は、その軸心方向において主として3つの部分で構成されており、シリンダ・ヘッド20から最も離隔した位置から順に、軸部24、その軸部24に続くそれよりも大径の胴部26、およびその胴部26に続くそれよりも小径で先細りの先端部28を備える。軸部24および胴部26内ではそれぞれ外径が略一定となっており、それらの境界および胴部26と先端部28との境界では何れもその外周面30が傾斜面で連続させられている。

【0026】また、絶縁碼子12の外周面30には、軸部24の端面32(端面32上を除く)から胴部26と先端部28との境界までの範囲に例えば50(μm)程度の厚さのガラス層34が設けられており、軸部24および胴部26の外周面30がそのガラス層34によって覆われている。このガラス層34は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分とする3成分系ガラス材料、例えば、それらの比が7:2:1であって Na_2O 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等の不純物を10(wt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が 8×10^{-6} (/°C)程度、ガラス転移点が620(°C)程度、軟化点が640(°C)程度、体積抵抗が25(°C)、500(°C)においてそれぞれ270(M $\Omega \cdot \text{cm}$)程度、8.9(M $\Omega \cdot \text{cm}$)程度の特性を有している。すなわち、上記ガラスの熱膨張係数は絶縁碼子1

(6)

特開2000-313681

9

10

2を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や後述する施釉時の温度変化の際に熱膨張係数の相違に起因して熱衝撃が発生し、延いてはガラス層34にクラック等の生じることはない。本実施例においては、上記のようにガラス層34で被覆された絶縁碍子12がグレーズド・アルミナに相当する。

【0027】また、前記の貫通穴22は、軸部24および胴部26内では略一様な内径に形成されているが、胴部26と先端部28との境界部分においては先細りの傾斜面に形成され、先端部28内における内径は軸部24内よりも小径である。前記の内部電極14は、胴部26と先端部28との境界部からその先端部28内に亘る範囲で貫通穴22に嵌合させられ、その先端36が先端部28の先端面38から絶縁碍子12の外側に突き出した状態で固定されている。内部電極14は例えば高融点のニッケル合金等で構成されて長手棒状を成すものであって、軸部24側の基端40が先端36側ほど先細りになる傾斜面を備えて大径に形成されており、上記の固定状態においてその基端40が貫通穴22の胴部26と先端部28との境界に設けられている傾斜面に当接させられている。

【0028】また、貫通穴22には、端面32側に端子部42が露出させられた中軸44が嵌め込まれており、その中軸44と内部電極14との間には、その基端40側から順にガラス・シール46、抵抗体48、およびガラス・シール50が備えられる。ガラス・シール46、50は、貫通穴22を介してエンジンのシリンダ内が外部空間と連通させられないようにその貫通穴22を気密にシールすると共に、内部電極14および中軸44を所定位置に固定する目的で設けられているが、何れも導電性粉末ガラス等から生成されて導電性を有するものである。そのため、中軸44と内部電極14とはそれらガラス・シール46、50および抵抗体48を介して導通させられている。

【0029】また、前記の取付金具18は、例えばニッケル合金から成るものであって、絶縁碍子12の先端部28および胴部26を外周側から覆うように設けられている。この取付金具18は、前記の外部電極16を除く主体部分が略円筒状を成しており、内径がその胴部26よりも僅かに大きくされた大径部52と、内径がその先端部28の基端部よりも僅かに大きくされ且つ大径部52に比較して小径の小径部54とから構成される。前記の外部電極16は、その小径部54の先端から突出されて先端部が内周側に向かって鉤状に曲がった状態で備えられており、その先端部において前記の内部電極14の先端36と対向させられている。

【0030】また、取付金具18の内面56は、大径部52と小径部54との境界部分が先端部28と胴部26との間の傾斜面に対向する傾斜面に形成されており、それらの間には絶縁材料から成る円環状のガスケット58

が備えられる。取付金具18は、その軸心方向の中間位置において絶縁碍子12との間でガスケット58を挟圧した状態で、その大径部52の端部60が補助リング62を内側に配置した状態で内周側にかしめられることにより、その絶縁碍子12に嵌合固定されている。そのため、取付金具18の内面56と絶縁碍子12の外周面30との間に形成された略円筒状の空間はガスケット58に気密にシールされ、シリンダ内の気密性が確保されている。なお、取付金具18の内面56は、大径部52および小径部54の何れにおいても絶縁碍子12の外周面30よりも大径に形成されており、上記のようにガスケット58を介して取付金具18が絶縁碍子12に固定されることにより、それら内面56および外周面30は非接触状態にある。

【0031】以上のように構成された点火栓10は、端子部42および取付金具18を介して内部電極14および外部電極16間に電圧を印加することにより、それら電極14、16間でスパークを発生させ、シリンダ内に充填させられた混合気に電気火花を飛ばして爆発させるために用いられる。このとき、点火栓10は絶縁碍子12の温度が500(℃)以上になることから、電極14、16間の抵抗値は、このような温度下において例えば1000(V)程度の電圧を印加した際に100(MΩ)以上に保たなければならない。このため、碍子外周面30を被覆するガラス層34は、体積抵抗で少なくとも500(kΩ・cm)以上の絶縁性を有していることが望まれる。本実施例においては、ガラス層34が B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分としてこれらの比が7:2:1程度であると共に、不純物量が10(wt%)程度のガラスで構成され、前述したように500(℃)で1000(V)印加時における体積抵抗が8.9(MΩ・cm)程度の極めて高い絶縁性を有しているため、点火栓10の構成材料として十分な特性を有していると言える。換言すれば、点火栓10は上記のようなガラス層34が絶縁碍子12の外周面30に形成されたグレーズド・アルミナを備えているため、後述するように低温焼成で製造可能であると共に、その電気的特性や熱的特性等が従来以上のものとなっている。

【0032】ところで、点火栓10は、例えば図2に示される工程に従って製造される。先ず、スラリー調合工程S1においては、予め作製した前記ガラス層34と同様な組成のグレーズ組成物に有機結合剤や粘土鉱物等を適宜添加する共に水等の液中に分散して混合することにより、グレーズ用スラリー(泥漿)を調合する。このグレーズ組成物は、例えば図3に示される各工程に従って製造することができる。すなわち、混合工程SS1において、形成すべきガラスの組成等に応じて種類および混合比を決定した複数種類の出発原料をそれぞれ秤量し、攪拌機等を用いて十分に混合する。このとき、出発原料は、前記の3成分の各々の酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等が適宜選択されるが、例えば B_2O_3 源としては硼酸

11

(H_2BO_3) 等が、 CaO 源としては炭酸カルシウム(CaCO_3) 等が、 Al_2O_3 源としては Al_2O_3 或いは水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$) 等が好適に用いられる。また、出発原料は平均粒径で1(mm) 以下のものが溶解性の点で好ましい。

【0033】次いで、溶解工程S S 2においては、例えば混合した原料粉末を白金坩堝等に入れ、1300~ 1500(°C) 程度の上記出発原料の種類や割合等に応じた温度で溶解する。続く粉碎工程S S 3においては、溶解した原料を急冷して得られたガラスを、例えばアルミナ製ボールミルで微粉碎する。そして、分級工程S S 4において、適当な目開き(たとえば# 330メッシュ程度) の篩を用いて分級することにより、前記のグレーズ組成物が得られる。

【0034】図2に戻って、スラリー塗布工程S 2においては、別途作製された絶縁碍子1 2の外周面3 0に、前記のグレーズ用スラリーをスプレ、刷毛塗りやどぶ付け等によって一様な厚さとなるように塗布し、乾燥工程S 3において塗布したスラリーを室温放置或いは乾燥機内に投入することで乾燥する。続く内部電極挿入工程S 4では、別途作製された内部電極1 4を絶縁碍子1 2の端面3 2側から差し込み、粉体充填工程S 5において、貫通穴2 2内のその内部電極1 4上にシール用ガラス粉末および抵抗体粉末を、その抵抗体粉末の充填層がシール用ガラス粉末の充填層で挟まれるように三層に充填する。続く中軸挿入工程S 6においては、中軸4 4を端面3 2側から差し込み、充填した粉末を更に押圧する。

【0035】そして、焼成工程S 7において、例えば850(°C) 程度の焼成温度で30分程度保持して焼成処理を施す。これにより、グレーズ用スラリー中のグレーズ組成物、シール用ガラス粉末、および抵抗体粉末が溶解させられ且つ冷却過程で硬化させられ、碍子外周面3 0に50(μm)程度の厚さのガラス層3 4が形成されてグレーズド・アルミナが得られると同時に、シール・ガラス3 2によって内部電極1 4および中軸4 4が貫通穴2 2内に固定され且つその貫通穴2 2がシールされる。本実施例においては、グレーズ組成物が前記の組成で構成されることから、前述のように軟化点が640(°C) 程度と低く、転移点も620(°C) 程度であるため、作業温度が800(°C) 程度に低くなっている。そのため、上記のように850(°C) 程度の温度で焼成可能であると共に、シール処理のための焼成もそれと同時に実施し得るのである。この後、金具取付工程S 8において、前記の取付金具1 8を絶縁碍子1 2の外周面3 0に嵌め込んで固定することにより、前記の点火栓1 0が得られる。

【0036】以上説明したように、本実施例によれば、点火栓1 0を構成する絶縁碍子1 2のグレーズ(ガラス層3 4の生成) に用いられているアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分

[表1]

(実施例)

(7)

特開2000-313681

12

としてそれらの合計を100(mol%) としたときその割合が70(mol%)、20(mol%)、および10(mol%)に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で90(wt%) 程度含まれて構成される。そのため、軟化点が上記のように640(°C) 程度と十分に低く、熱膨張係数が $6.0(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 程度と絶縁碍子1 2を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(°C) の温度下における1000(V) 印加時の体積抵抗で8.9($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) 以上の高い絶縁性を有する。したがって、絶縁碍子1 2の外周面3 0にガラス層3 4を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(°C) 程度まで低くすることができるのである。

【0037】また、本実施例のガラス層3 4が設けられた絶縁碍子1 2は、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 B_2O_3 、 CaO 、および Al_2O_3 を主成分としてそれぞれが7:2:1の割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が略90(wt%) と高くされたガラス層3 4を外周面3 0に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層3 4を外周面3 0に備えた絶縁碍子1 2を得ることができる。

【0038】ここで、下記の表1は、前記のガラス層3 4を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものである。なお、評価するに際しては、各々の組成に応じた調合比で前記の図3に示される工程に従ってグレーズ用ペーストを製造し、アルミナ基板にスプレ塗布して900(°C) で30分の焼成処理を施すことにより、厚さ50(μm)程度のガラス層を形成した。但し、出発原料には高純度の試薬を用い、主成分の組成物全体に対する重量割合は略100(wt%)としている。表1におけるNo. 7は前述の点火栓1 0の製造に用いられたグレーズ組成物と略同じものである。なお、表1において、熱膨張係数は25(°C) から500(°C) までの平均線膨張率($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) であり、「抵抗」は、それぞれ示されている温度において1000(V) の電圧を印加する絶縁抵抗計で測定した抵抗値から算出した体積抵抗($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) である。また、No. E1、E2、E3、E6の組成のものについては、僅かにガラスの白濁(失透)が見られたことから体積抵抗を測定していないが、絶縁性は他の組成の場合と同程度と推定される。他のNo. E4、E5、E7~E12は、何れも透明なガラス膜を得ることができ、特性を評価した。但し、No. E5、E8、E12については、No. E4、E7、E9、E11等と焼成後のガラス膜表面状態が類似していると共に、その組成からそれらと同程度の特性を有するものと考えられるため、特性評価を行っていない。

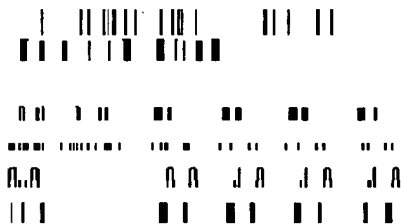
【0039】

(8)

特開2000-313681

13												
No.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
B ₂ O ₃ (mol%)	50	50	60	65	65	70	70	70	70	75	75	75
CaO (mol%)	20	30	20	25	30	10	20	25	30	15	20	25
Al ₂ O ₃ (mol%)	30	20	20	10	5	20	10	5	0	10	5	0
熱膨張係数	5.6	6.2	5.7	6.1	—	6.5	6.0	—	6.2	5.8	6.3	—
転移点 (℃)	635	630	620	620	—	535	620	—	630	550	580	—
軟化点 (℃)	685	670	665	660	—	—	640	—	670	605	630	—
抵抗 (25℃)	—	—	—	270	—	—	270	—	285	280	285	—
(500℃)	—	—	—	8.2	—	—	8.9	—	5.9	34.8	11.9	—

【0040】上記の表1から明かなように、B₂O₃が50～75(mol%)、CaOが10～30(mol%)、Al₂O₃が0～30(mol%)の範囲でこれらの合計を100(mol%)とし、不純物量を略零(すなわち、これらの主成分の合計量が略100(wt%))とした組成では、何れの組成においても5.6～6.5($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)程度のアルミナ焼結体と同程度の熱膨張係数を有し、500(℃)程度の温度下において5.9～34.8(M $\Omega \cdot \text{cm}$)程度の極めて高い絶縁性を有することが確かめられた。上記の各実施例の常温[25(℃)]における体積抵抗は、下記の表2に組成の一例(作業温度以外の特性データは省略した)を示すような従来の無鉛グレーズ組成物と同様であるが、このようなSiO₂を主成分とするグレーズ組成物では、500(℃)程度における体積抵抗で1(M $\Omega \cdot \text{cm}$)以下に絶縁性が低下していた。因みに、この体積抵抗の値は、前記図1に示すような点火栓10において電極14、16間で200(M Ω)以下の値に相当し、点火栓10のグレーズ用途としては一応の要求特性を満足しているものの、信頼性を高めるためには一層の高絶縁性が望まれるのである。これに対して、本実施例によれば、このような高温においても5(M $\Omega \cdot \text{cm}$)以上

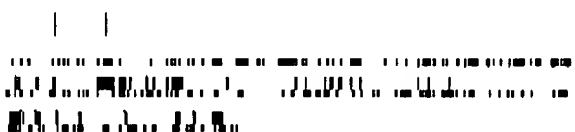
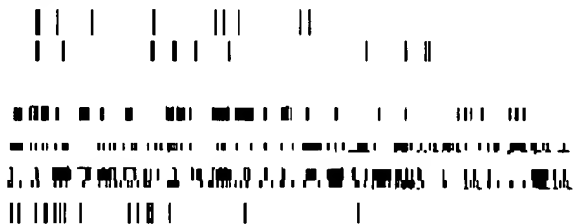


体積抵抗 (M $\Omega \cdot \text{cm}$)	1150	950	850	900
作業温度 (℃)	1150	950	850	900

【0042】また、前記表1に示される各実施例によれば、何れの組成でも、転移点が535～635(℃)、軟化点

と、金属部品である内部電極14とその絶縁碍子12とをシールするための加熱処理とを、一回の焼成処理(焼成工程S7)で同時に行い得る。これに対して、表2に示されるような従来のグレーズ組成物では、作業温度が900(℃)以上と高くなる。そのため、内部電極14をそのような高温に曝さないためには、900(℃)以上の温度で為されるグレーズの加熱処理と、850(℃)以下の温度で為されるシールの加熱処理とを別々に実施する必要があったのである。

【0043】また、表1の各実施例のグレーズ組成物によれば、更に、高温下において電圧変化に起因する体積抵抗の変化が殆ど生じない利点もある。図4は、表1のNo.E7のグレーズ組成物から生成したガラスと、従来例の例えばNo.E1のグレーズ組成物から生成したガラスとに、それぞれ500(℃)の温度下で電圧を印加して電流値を測定した結果を示すV-I曲線である。図から明かなように、No.E7では一様な傾きの直線になるのに対し、No.E1では300(V)近傍から傾きが増大して下に凸の曲線になる。すなわち、No.E1のガラスは、300(V)近傍で急激に絶縁性が低下すると共に、それよりも高電圧で



【0044】また、従来のグレーズ組成物は、通常、0(V)から測定電圧までの上記V-I曲線の傾きが一樣であるとして抵抗値を近似することが行われていたが、上記のような下に凸の曲線では測定電圧よりも低電圧では

【表3】

No.	E10	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
B ₂ O ₃ (mol%)	75	75	75	75	75	75	75	75	80
CaO (mol%)	15	15	15	15	15	15	15	15	10
Al ₂ O ₃ (mol%)	10	5	5	0	5	5	5	2.5	0
Y ₂ O ₃ (mol%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0
La ₂ O ₃ (mol%)	0	0	5	10	0	0	4	7.5	9
TiO ₂ (mol%)	0	0	0	0	5	0	0	0	0

11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044

し、前述した成形材料の材料から成るカプス層の4に比較して、耐水性および変色防止効果が高い利点がある。

【0049】上記のようなガラス瓶34を備えた点火栓

る。この製造工程において、図3の混合工程SS1では、ガラス層34の組成に応じた複数種類の出発原料が例えば酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等の形態で混合される。出発原料は、用いられる設備の種類や必要とする原料純度等に応じて適宜選択されるが、例えば B_2O_3 源としては硼酸(H_3BO_3)等が、 CaO 源としては炭酸カルシウム($CaCO_3$)等が、 Al_2O_3 源としては Al_2O_3 或いは水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)等が、 La_2O_3 源としては La_2O_3 或いは炭酸ランタン($La_2(CO_3)_3$)等が、 CeO_2 源としては CeO_2 或いは炭酸セリウム($Ce_2(CO_3)_3$)等がそれぞれ好適に用いられる。他の工程は略前述した通りである。

【0050】ここで、下記の表3は、上記の第4成分および第5成分を含むガラス層34を構成するためのグレース組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものであり、熱膨張係数等の前記の表1にも示されている特性の評価方法や単位等はそれと同様である。表3において、「耐水性」は、前記図3に示される工程に従って作製したグレース組成物の粉末を加圧成形して800

30 (°C) × 1 (hr) 程度の条件で焼成し、焼成体の内部から切り出した一辺が約5 (mm) の立方体形状の試験片を蒸留水中で4時間煮沸した場合の溶解の程度を試験前後の乾燥重量から求めた重量減少率で評価して◎、○、△、×で表したものである。この試験は、高温、高湿度下で点火栓10を用いた場合の劣化を加速して評価したことに相当する。なお、試験片の焼成条件はグレース処理の条件とは一致していないが、焼成温度を下げたのは試験片を劣化し易くして評価を容易にするためである。また、切り出した試験片は、#180の耐水研磨紙で全面を研磨してサンプル相互の表面状態を揃えてから蒸留水中に投入した。

40

【0051】

(10)

特開2000-313681

	17					18				
CeO ₂ (mol%)	0	0	0	0	0	5	1	0	1	
熱膨張係数	5.8	5.7	6.0	6.1	6.4	5.9	6.3	5.8	5.6	
転移点 (℃)	550	630	620	650	540	590	640	635	640	
軟化点 (℃)	605	680	670	690	590	635	680	680	690	
抵抗 (25℃)	280	73.3	102.2	127	322	322	102.2	—	—	
(500℃)	34.8	21.8	28	37.2	55.3	14.2	28	—	—	
耐水性	×	△	○	◎	×	×	○	○	○	
変色防止効果	×	×	×	△	◎	◎	○	○	○	
No.	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	
B ₂ O ₃ (mol%)	70	75	70	70	75	80	80	65	65	
CaO (mol%)	20	10	15	10	20	15	20	25	20	
Al ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Y ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
La ₂ O ₃ (mol%)	9	14	14	19	4	4	0	9	14	
TiO ₂ (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CeO ₂ (mol%)	1	1	1	1	1	1	0	1	1	
熱膨張係数	6.0	5.7	5.8	5.8	6.1	6.0	6.5	6.3	—	
転移点 (℃)	650	665	665	680	625	620	585	655	—	
軟化点 (℃)	680	700	715	720	670	660	625	685	690	
耐水性	○	◎	◎	◎	△	△	×	○	◎	
変色防止効果	○	○	○	○	○	○	×	○	○	

【0052】上記の表3において、試料No. E10は、前記の表1に示した3成分系ガラスであり、No. E13～E29の各試料はこれを標準として耐水性および後述する変色防止効果を評価した。耐水性の「◎」は全く重量減少がない（溶解しない）ことを、「○」は重量減少率が僅かに認められることを、「△」は重量減少が認められるが標準試料（No. E10）よりは十分に重量減少率が小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の重量減少が認められたことをそれぞれ表す。表3から明らかなように、第4成分（La₂O₃、Y₂O₃）を全く含まない場合（標準試料No. E10およびNo. E16、E17、E27）は重量減少率が大い

が、第4成分を添加することで耐水性を改善できる。但し、同量の添加ではY₂O₃よりもLa₂O₃の方が効果が大きく、La₂O₃の割合を10(mol%)以上になると蒸留水中で煮沸しても全く溶解しない程度の高い耐水性を与えることができる。本実施例のガラス層34では主成分中のB₂O₃が耐水性を低下させているものと考えられるが、これに固溶し易い3価のLa₂O₃、Y₂O₃を添加することでそのB₂O₃の溶解を抑制できるものと推定される。No. E10、E13～E18の重量変化を比較したグラフを図5に示す。

【0053】また、上記のような第4成分を添加した組成においては、上述したように耐水性が向上する結果、前記の図2に示されるようにグレーズ用スラリーを調製するためにガラス粉末を水に分散した場合に、スラリー粘度が変化し難い利点もある。すなわち、表1に示されるような耐水性の低いグレーズ組成物では、ガラス粉末の成分が水に溶解するとスラリーのpHが変化するためガラスの分散状態が変化する。そのため、例えば半日程度でスラリー粘度が変化することから、塗布条件が安定しない間

題があった。本実施例によれば、粘度変化が少ないことから、塗布条件が安定するのである。

【0054】また、上記の実施例のうちLa₂O₃を添加した場合には、ガラス層34の表面の光沢が向上する効果も見られた。すなわち、外観を重視されるグレーズ・セラミックスにおいて一層好ましい性状のガラス層34を得ることができる。

【0055】また、「変色防止効果」は、表1の場合と同様にして作製した試料に紫外線（UV）を1時間照射した場合のアルミナ焼結体の色の変化を評価して、◎、○、△、×で表したものである。なお、試料は、例えば図6に示すようにアルミナ基板66の略半面だけにガラス層34を形成したものであり、残る半面ではアルミナ焼結体の表面が露出した状態にある。この試料のグレーズの有無の境界とは垂直な境界線で二分した半面に紫外線を照射して、グレーズした図の左半面のうちUV無しの領域BとUV照射領域Cの色差を色差計で測定し、ハンター（Hunter）の提案になるL a b空間による表色系での2点（領域Bの座標と領域Cの座標）間の距離ΔEの大小で変色の程度を表して標準試料No. E10と比較した。ガラス層34が紫外線照射で変色しないことは別途確認できているため、上記の距離ΔEはアルミナ基板66の変色の程度を表しているものといえる。表3において「◎」は変色が殆どない（ΔEが極めて小さい）ことを、「○」は標準試料に比べて変色が十分に抑制された（ΔEが比較的小さい）ことを、「△」は変色が顕著であるが標準試料よりは小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の変色が生じたことをそれぞれ表す。

【0056】表3から明らかなように、第5成分（Ce

19

O₂, TiO₂) を全く含まない場合 (標準試料No. E10および No. E13~E15、E19、E27) は、No. E15、E19 を除き、アルミナ基板66が著しく変色するが、第5成分を添加することでガラス層34の変色防止効果が高められる。特に、第5成分を5(mol%) 程度添加すると紫外線を照射してもガラス層34で覆われたアルミナ基板66が殆ど変色しない程度の高い変色防止効果を与えることができる。すなわち、アルミナ基板66は太陽光の照射で変色する傾向にあるが、その変色は太陽光中の紫外線によるものと推定される。第5成分は、ガラス層34の紫外線遮蔽機能を高めて、アルミナ基板66の変色を抑制するものと考えられるのである。なお、No. E15、E19 は第5成分を含まないが、原子番号が57と大きいLaは僅かながらも紫外線遮蔽効果を有するため、これを多量に含むこれら2種の試料はアルミナ基板66の変色をある程度抑制できたものと考えられる。また、第5成分はCeO₂、TiO₂の何れでもよいが、これらを混合して用いる場合に最もよい結果を得ることができる。No. E10、E13 ~E18の変色を比較したグラフを図7に示す。

【0057】なお、上記の図7において各試料について変色度と共に示されている棒グラフは、ガラス層34自身の着色の程度を表したものである。この着色の程度は、例えば、前記の図6に示される領域Bとグレースセつ紫外線照射もしない領域Aとの色差を測定して、BC間と同様にL a b空間における距離ΔEの距離の大小で表した。図においてΔEが小さいほど透明度が高く、反対にΔEが大きいほど着色が著しいことになる。図から明らかなように、No. E16、E17 のように第5成分を5(mol%) 程度添加した場合には、ガラス層34自身の着色が著しい。すなわち、第5成分は前記のように変色防止効果をガラス層34に与えるものの、そのガラス層34に着色する副作用を有する。点火栓10のグレース等の用途では、アルミナ焼結体から成る絶縁碍子12の表面に印刷等によって記載される社名、商標や品番等が明瞭に読み取れるようにガラス層34の透明度の高いことが望まれる。そのため、このようなガラス層34の透明度が要求される用途では、たとえ変色防止効果が高くても着色は好ましくない。したがって、着色が問題となる場合には、第5成分の添加量は5(mol%) 程度よりも少ない範囲、例えば1(mol%)程度以下に設定することが適当といえる。

【0058】また、前記の表3から明らかなように、本実施例のNo. E13~E29 においても熱膨張係数は 5.6~8.5(×10⁻⁶/℃) 程度、軟化点は700(℃) 程度以下、体積抵抗は500(℃) で14.2~55.3(MΩ・cm) 程度であり、何れも表1に示したような3成分系の場合と同様な特性を有する。したがって、本実施例のグレース組成物およびそれから生成されるガラス層34も、絶縁碍子12の被覆に好適に用いることができる。すなわち、本実施例によれば、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに

(11)

特開2000-313681

20

際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(℃) 程度以下に低くすることができるだけでなく、更に、第4成分を加えた場合には耐水性を高め、第5成分を加えた場合には変色防止効果高めることができる。なお、表3に示す各試料のうち、No. E19~E29 については、その組成や焼成したガラス膜の外観等から十分な特性を有するものと推定されるため、体積抵抗の評価は省略した。

【0059】以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は、更に別の態様でも実施し得る。

【0060】例えば、実施例においては、本発明のグレース組成物が主として点火栓10の絶縁碍子12の外周面30へのグレースに用いられた場合について説明し、グレース・アルミナの一例としてその外周面30にガラス層34が設けられた絶縁碍子12が示されていたが、本発明のグレース組成物は、アルミナ焼結体から成るものであれば、高圧碍子や回路基板等へのグレース処理にも好適に用いられる。すなわち、グレース・アルミナは、高圧碍子や回路基板であってもよい。このような用途においても、グレースのための焼成温度が低下させられていることから、製造設備への負荷が軽くなると共に、シール処理のような従来のグレース処理温度よりも低温に設定されていた処理をグレース処理と同時に実施し得る利点がある。しかも、従来のグレース組成物に比較して絶縁性が高められていると共に、高温、高電圧下における電圧変化に伴う絶縁性の変化が殆どないことから、これらのグレース・セラミックスの信頼性が飛躍的に高められる。

【0061】また、実施例においては、主成分であるBaO₃、CaO、Al₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、およびTiO₂の合計が組成物全体に対して略90(wt%) を占め、不純物としてNa₂O、Fe₂O₃、SiO₂等を含む組成で構成されるグレース組成物について説明したが、不純物としては上記のものの他にK₂O、ZnO、BaO、Li₂O、Bi₂O₃等の他の化合物が合計で10(wt%) 程度までの範囲で微量含まれていても差し支えない。但し、可及的に焼成温度を低くすると共に、絶縁性等の電気的特性を高めるためには、主成分の合計量が95(wt%) 以上であることが好ましく、98(wt%) 以上であることが一層好ましい。

【0062】また、実施例においては、表1に示されるように、BaO₃が50~75(mol%)、CaOが10~30(mol%)、Al₂O₃が0~30(mol%)の範囲の組成のグレース組成物、或いは表3に示されるように、BaO₃が65~80(mol%)、CaOが10~25(mol%)、Al₂O₃が0~10(mol%)、La₂O₃が4~14(mol%)、Y₂O₃が5(mol%)、CeO₂が1~5(mol%)、およびTiO₂が5(mol%)の範囲の組成のグレース組成物について説明したが、本発明の効果は、BaO₃、CaO、およびAl₂O₃の3成分系ではBaO₃が50~90(mol%)、CaOが10~40(mol%)、Al₂O₃が0~30(mol%)の範囲でこれらの合計が

(12)

特開2000-313681

21

100(mol%) となる場合、これらに前記の第4成分を含む系では更に La_2O_3 および Y_2O_3 の少なくとも一方から成る第4成分を1~30(mol%)の範囲で含んで主成分の合計が100(mol%) となる場合、或いは、それら3成分系または4成分系に前記の第5成分を含む系では CeO_2 および TiO_2 の少なくとも一方から成る第5成分を0.1~5(mol%)の範囲でこれらの合計が100(mol%) となる場合であって、それら主成分の組成物全体に対する割合が90(wt%) 以上であれば享受し得る。但し、表1に示したような3成分系では、その表1の範囲の組成において一層好ましい効果が得られ、また、その表1のうちガラス層34が失透しないNo.E4、E5、E7~E12の組成、すなわち BaO が65~75(mol%)、 CaO が20~30(mol%)、 Al_2O_3 が0~10(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。また、表3に示したような4成分系や5成分系では、その表3の範囲の組成において一層好ましい結果が得られ、特に耐水性および遮光性が共に「○」評価以上のNo.E18~E24、E28、E29の組成、すなわち、 B_2O_3 が65~80(mol%)、 CaO が10~25(mol%)、 Al_2O_3 が0~5(mol%)、 La_2O_3 が4~19(mol%)、 CeO_2 が0~1(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。

【0063】また、実施例においては、グレーズ組成物の出発原料として H_3BO_3 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 或いは $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 La_2O_3 或いは $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 CeO_2 或いは $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 等が用いられる場合について説明したが、出発原料は使用する設備装置や得ようとする組成等に応じて適宜変更で

22

きる。例えば、グレーズ組成物の主成分の割合が低くてもよい場合には、不純物含有量の多い出発原料を用いても差し支えない。

【0064】その他、一々例示はしないが、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のグレーズ組成物が適用された点火栓の断面構造を説明する図である。

【図2】図1の点火栓の製造工程の要部を説明する工程図である。

【図3】図2の製造工程に用いられるグレーズ組成物の製造工程を説明する工程図である。

【図4】本発明のグレーズ組成物から生成されたガラスのV-I曲線を従来のもものと比較して示す図である。

【図5】本発明の他の実施例のグレーズ組成物から生成されたガラスの耐水性を評価した結果を説明する図である。

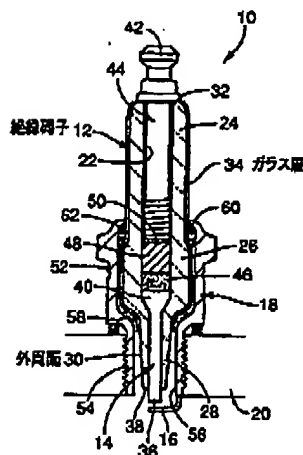
【図6】図5の実施例のガラスの遮光性および着色を評価するための試料を説明する図である。

【図7】図6の試料で評価した遮光性および着色の評価結果を説明する図である。

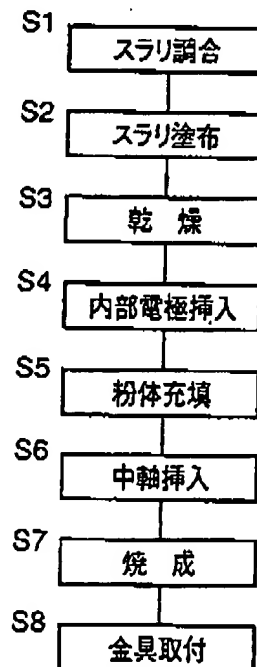
【符号の説明】

- 12：絶縁端子（アルミナ焼結体）
- 30：外周面（表面）
- 34：ガラス層

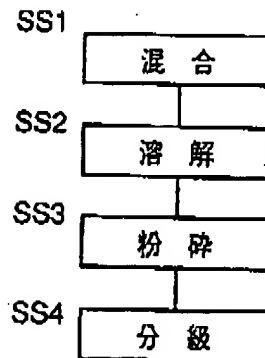
【図1】



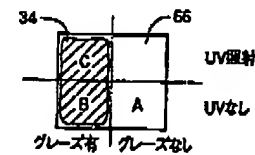
【図2】



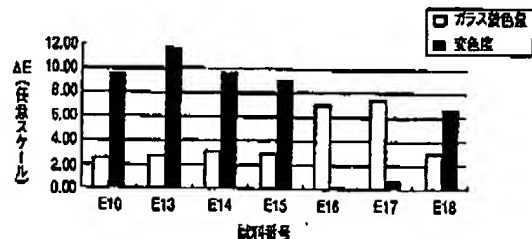
【図3】



【図6】



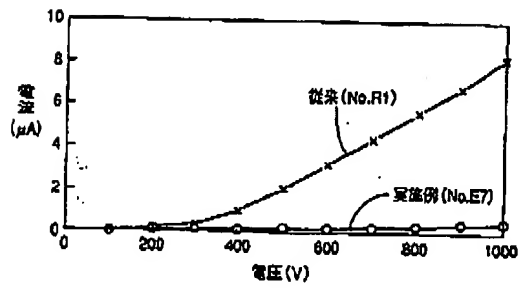
【図7】



(13)

特開2000-313681

【図4】



【図5】

